

5/9/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03467460

TARGET FOR SPUTTERING AND ITS PRODUCTION

PUB. NO.: 03-130360 JP 3130360 A]

PUBLISHED: June 04, 1991 (19910604)

INVENTOR(s): SATO MICHIO

YAMANOE TAKASHI

KAWAI MITSUO

KAWAGUCHI TATSUZO

MIHASHI KAZUHIKO

MIZUTANI TOSHIAKI

APPLICANT(s): TOSHIBA CORP [000307] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.: 01-329678 [JP 89329678]

FILED: December 21, 1989 (19891221)

INTL CLASS: [5] C23C-014/34

JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment)

JAPIO KEYWORD: R031 (METALS -- Powder Metallurgy)

JOURNAL: Section: C, Section No. 862, Vol. 15, No. 337, Pg. 110,  
August 27, 1991 (19910827)

ABSTRACT

PURPOSE: To produce the sputtering target made of a high melting point metal silicide having a high density and high quality by mixing a specific high melting point metal and high purity Si in a powder state at a specific ratio, packing the mixture into a mold for a hot press, degassing the mixture in a vacuum, then pressurizing and molding the mixture and sintering the molding at a high temperature

CONSTITUTION: The fine powder of the high melting point metal M, such as W, Mo, Ti, Zr, Hf, Nb, or Ta, and the Si powder containing at least one kind of B, P, Sb and As and having 0.01 to 1.0  $\Omega \cdot \text{cm}$  electric resistivity are added and are mixed in a ball mill kept in a gaseous Ar atmosphere. This powder is packed into the mold made of high purity graphite for the hot press and is subjected to the vacuum degassing; thereafter, the powder is heated at a high temperature under pressurization to synthesize  $\text{MSi}(\text{sub } 2)$ ; further, the temperature is raised and the powder is sintered. The granular  $\text{MSi}(\text{sub } 2)$  phase disperses in the Si matrix phase. The sputtering target made of the high melting point metal silicide of the high density and high quality having the composition expressed by  $\text{MSi}_X$  ( $X: 2 \text{ to } 4$ ), the boundary layer of 100 to 5000 angstroms thickness at the boundary of the Si matrix phase and the  $\text{MSi}(\text{sub } 2)$  phase and  $\leq 0.05 \mu\text{m}$  surface roughness is thus produced.

BEST AVAILABLE COPY

# The reference cited in the International Search Report

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-130360

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>  
C 23 C 14/34

識別記号

庁内整理番号  
8520-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)6月4日

審査請求 未請求 請求項の数 14 (全19頁)

⑮ 発明の名称 スパッタリング用ターゲットおよびその製造方法

⑯ 特 願 平1-329678

⑰ 出 願 平1(1989)12月21日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)12月21日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-322423

㉑ 発 明 者 佐 藤 道 雄 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

㉒ 発 明 者 山 野 辺 尚 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

㉓ 発 明 者 河 合 光 雄 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

㉔ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉕ 代 理 人 弁 理 士 波 多 野 久 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

スパッタリング用ターゲットおよびその製造方法

### 2. 特許請求の範囲

1. 粒状の $MSi_x$ 相(但し、MはW、Mo、Ti、Zr、Hf、NbおよびTaから成る群より選択された少なくとも1種の高融点金属)と、マトリックス相としてのSi相との混合組織を有する $MSi_x$ なる組成を有し、 $MSi_x$ 相とSi相との境界に所定厚さの界面層を形成した高融点金属シリサイドから成るスパッタリング用ターゲット。

2. 組成式 $MSi_x$ のX値が2.0以上4.0以下である請求項1記載のスパッタリング用ターゲット。

3.  $MSi_x$ 相とSi相との境界に形成する界面層の厚さが100~5000Åである請求項1

記載のスパッタリング用ターゲット。

4. 組成式 $MSi_x$ の場所的バラツキがSi/M原子比で±0.05以内であるとともに、密度比が99%以上である請求項1記載のスパッタリング用ターゲット。

5. Si相がB、P、SbおよびAsから成る群より選ばれた元素を少なくとも1種以上含有しかつ電気抵抗率が0.01~1Ω・cmであることを特徴とする請求項1記載のスパッタリング用ターゲット。

6. 表面部の粗さがRa(中心線粗さ)で0.05μm以下である請求項1記載のスパッタリング用ターゲット。

7. 表面部に存在する圧縮残留応力が5kg/cm<sup>2</sup>以下である請求項1記載のスパッタリング用ターゲット。

8. 組成式 $MSi_x$ で表わされる高融点金属シリサイドから成る平板状のターゲットであり、ターゲット周辺部から中央部に向かって上記X値が増加する組成分布を有する請求項1記載のスパッタ

リング用ターゲット。

9. 組成式 $MSi_x$ の $x$ 値が2.0以上4.0以下の範囲内において連続的に変化するように設定したことを特徴とする請求項1記載のスパッタリング用ターゲット。

10. 組成式 $MSi_x$ で表わされる高融点金属シリサイドから成り、上記 $x$ 値が2.0以上4.0以下の範囲にあり、スパッタリングによりエロージョンされる領域の中央部から外周側に向って上記 $x$ 値が連続的に減少する組成分布を有する請求項1記載のスパッタリング用ターゲット。

11. 粒状の $MSi_x$ 相(但し、 $M$ は $W$ ,  $Mo$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ ,  $Nb$ および $Ta$ から成る群より選択された少なくとも1種の高融点金属)が $Si$ マトリックス相に分散し、 $MSi_x$ 相と $Si$ 相との境界に界面層が介在してなる組織を有する高融点金属シリサイド製のスパッタリング用ターゲットを製造する方法であって、

- (1)  $M$ 粉末と $Si$ 粉末とを $Si/M$ 原子比で2.0~4.0になるように混合して混合粉体

$Si$ 含有量が大きい混合粉体を充填する一方、外周部に $Si$ 含有量が小さい混合粉体を充填することを特徴とする請求項11記載のスパッタリング用ターゲットの製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、高融点金属シリサイド製スパッタリング用ターゲットとその製造方法に関するものであり、特に半導体装置の電極、配線材料等の薄膜形成に用いられる高密度および高品質の高融点金属シリサイド製のスパッタリング用ターゲットとその製造方法に関する。

(従来技術)

半導体装置の電極あるいは配線、特に $MOS$ 型 $LSI$ のゲート電極としては、従来ポリシリコンが広く用いられている。しかしながら、 $LSI$ の高集積化に伴い、ポリシリコンでは未だ電気抵抗が大きく、そのため信号伝達の遅延が問題とな

る。

(2) 前記混合粉体を成形用型に充填し、高真空中、高プレス圧下にて、急速加熱して $MSi_x$ 相を合成する工程、および

(3) 低真空中または不活性ガス雰囲気中、高プレス圧力下にて、共晶温度直下の温度に加熱して焼結する工程

とから成ることを特徴とする高融点金属シリサイド製スパッタリング用ターゲットの製造方法。

12.  $MSi_x$ 組成の場所的ばらつきが $Si/M$ 原子比で±0.05以内であり、密度比が99%以上であることを特徴とする請求項11記載のスパッタリング用ターゲットの製造方法。

13. (2)の工程において、成形用型に充填した混合粉体の中央部を急速加熱することを特徴とする請求項11記載のスパッタリング用ターゲットの製造方法。

14. (2)の工程において、高融点金属 $M$ 粉末と $Si$ 粉末とを混合して混合比率が異なる複数種類の混合粉体を調製し、成形用型の中央部に

ってきている。

一方、近年、セルフアラインによる素子形成を容易とするため、ゲート、ソース、ドレイン電極材として高融点材料が要望され、シリコンゲートプロセスとの互換性のある高融点金属シリサイドが要望視されている。

このような半導体装置の電極あるいは配線用の高融点金属シリサイド薄膜の形成に有効なひとつの方法としてスパッタリング法がある。スパッタリング法は、高融点金属シリサイド型のターゲットにアルゴンイオンを衝突させて金属を放出させ、この放出金属をターゲット板に対向した基板上に薄膜として堆積させる方法である。

したがって、スパッタリングで形成したシリサイド膜の性質は、ターゲットの特性に大きく左右されることになる。

従来、このような高融点金属シリサイド製ターゲットは、 $W$ ,  $Mo$ 等の高融点金属粉( $M$ )とシリコン粉( $Si$ )とを反応合成して得た $MSi_x$ を $Si$ とともにホットプレスする方法(特開昭6

1-141673号公報、特開昭61-141674号公報等)、またはシリサイド仮焼結体にSiを含浸させる方法(特開昭61-58866号公報、特開昭61-179534号公報等)により得られている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、上記の従来の方法のうち、前者の方法の場合にあっては、Si相の占積率が8%( $MSi_2$ )~25%( $MSi_2$ )の範囲であり、 $MSi_2$ 相と比較して少ない。そのため、粉砕により得られた角張った $MSi_2$ 粒子の周囲にくまなくSi相を行き渡させるのは、ホットプレス焼結に拠ったとしても必ずしも容易でない。そのため、大きさの異なる角張った $MSi_2$ 同士の凝集部、局所的なSi相の存在、ポアの存在など欠陥のある不均一な組織を有するターゲットとなり、板状ターゲットに中心部と縁部との間の組成が異なるなど組成の場所的バラツキが大きくなる。

一方 $MSi_2$ 相の融点は高融点金属Mの種類によって大きく異なる。例えば $WSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、

$TiSi_2$ 、 $TaSi_2$ の融点はそれぞれ2165℃、2030℃、1540℃、2200℃である。このような融点が大きく異なる $MSi_2$ 相と、融点が1414℃のSi相とを共晶温度以下でホットプレス焼結するため、熱的に安定な $MSi_2$ の粒子間では焼結は進まず、このため粒子間の結合強度は弱くて破壊し易く、ポアが残存して緻密化が不充分となる。

このようなターゲットを用い、スパッタリングによりシリサイド膜を形成した場合、ターゲットの組成分布が不均一であるため、シリサイド膜の組成が変動して安定性がなく、しかも所望の膜組成が得られ難い。また、粒子間の結合強度が弱く、ポアの存在するターゲットをスパッタリングした場合、ターゲットのスパッタ面から前記欠陥部を起点として破壊、欠落する微細な粒子(パーティクル)が発生し、これが堆積しているシリサイド膜中に混入するという問題がある。

またターゲットの表面部の仕上げが不充分なため、ターゲットの機械的加工によって発生した微

小なクラックや欠落部分などの加工欠陥層が完全に除去されていない場合や、ターゲットの研磨時において被研磨面に作用する砥石の荷重が過大となり、ターゲット表面部に残留応力が作用している場合には、同様に加工欠陥層や応力残留部においてパーティクルの発生が多くなり、膜中に混入するという問題点がある。このために電極配線の抵抗が増大したり、ショート不良が発生するなどの不具合を引き起こし、その結果、製品歩留りが大幅に低下するなど深刻な問題を生起している。特に高密度集積回路等において、その集積度が4 Mega、16 Megaと上昇するに従って、電極配線幅は減少するため、上記のような堆積膜中に混入したパーティクルはショート不良率を急増させる。

一方、前述した後者の従来の方法の場合においては、シリサイド仮焼結体の密度によってターゲットの組成を制御している。しかしながら、M粉末とSi粉末とのシリサイド反応により $MSi_2$ を合成して所定密度の仮焼結体を製作したり、あるいは $MSi_2$ 粉末を用いて、そのプレス成形体の

焼結により所定密度の仮焼結体を作製する場合、処理温度や時間、プレス圧力によって密度が異なるので、目標組成のターゲットを得ることは非常に困難である。

さらに本発明者らの知見によれば、原料粉末の $MSi_2$ とSiとしては一般に高純度品を用いるため、ターゲットの $MSi_2$ 相とSi相の境界に不純物が拡散して集まることなく、そのため $MSi_2$ 相とSi相および $MSi_2$ 相同士の界面結合強度は弱い状態にある。

しかも、 $MSi_2$ 相とSi相との電気抵抗差が極めて大きいため、スパッタリング操作が不安定になるという問題もある。すなわち $MSi_2$ 相としての $WSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $TiSi_2$ 、 $TaSi_2$ の電気抵抗はそれぞれ70、100、16、45  $\mu\Omega \cdot cm$ と小さい一方、Si相のそれは2、 $3 \times 10^{10} \mu\Omega \cdot cm$ と極めて大きい。そのため $MSi_2$ 相とSi相の境界には不純物拡散層も存在しないので、境界部では電気抵抗は急激に変化する。特に後者の方法によって製造したターゲッ

トの組織は、マトリックスのSi相が連続相を形成しているため、低抵抗の $MSi_2$ 相を高抵抗のSi相が取り囲んだ状態となる。

したがって、このようなターゲットを用いてスパッタした場合、ある電圧以上で $MSi_2$ 相とSi相の絶縁破壊が不可避的に生じ、急激に電流が流れるようになる。つまり、ある一定以上の電圧になると放電が発生することになり、界面強度の弱い $MSi_2$ 粒子あるいはSi相の一部が脱落して微細な粒子(パーティクル)となって発生するのである。

このため、電気配線の抵抗が増大したり、シート不良が発生するなどの不具合を引起し、その結果、製品歩留りが大幅に低下するなどの深刻な問題となっている。

また高融点金属とシリコンとの合金で形成した従来のターゲットを用いて最適デポジション条件でスパッタリングを行ない、高融点金属シリサイド膜を基板上に形成した場合、膜厚の分布はほぼ均一であるが、膜組成については基板中央部が周

縁部より高融点金属リッチとなり、 $MSi_2$ 組成は谷形分布を呈する。

そのため薄膜のシート抵抗は、谷形の分布を形成し、基板面上における電気的な膜特性のばらつきが大きくなる。

この基板面に形成した薄膜の組成分布が不均一になる要因としては、高融点金属(M)とシリコン(Si)とのスパッタ放出角度分布が大きく相違すること、またアルゴン(Ar)原子によって散乱されるSi原子の量がターゲットと基板との相対位置によって異なるためと考えられる。

また基板中央部における膜組成が高融点金属リッチとなるために、膜応力が増大し、後工程の加熱酸化処理中に薄膜が剥離し易くなる欠点がある。

このような膜組成分布の不均一は、電界発生器の位置や処理電圧などのデポジション条件を種々変更しても改善することは困難である。

しかしながらターゲット自体の成分組成を、膜組成分布とは逆の分布となるように構成することにより、スパッタリングによって形成する薄膜の

組成分布を均一にすることが可能となるという着想を本発明者は抱いていた。

ところが、従来の製造方法においては、成分割合が連続的に変化するような組成分布を有するターゲットを得ることは極めて困難であり、その結果、形成する薄膜の組成分布を均一化することも困難であった。

本発明は上述した点を考慮してなされたものであり、安定した均一な組成のシリサイド膜が形成できる組成を備え、かつパーティクル発生を実質的に防止し、高品質な高融点金属シリサイド製スパッタリング用ターゲットならびにその製造方法を提供することを目的としている。

#### (発明の構成)

(課題を解決するための手段と作用)

#### 発明の概要

本発明の高融点金属シリサイド製スパッタリング用ターゲットは、粒状の $MSi_2$ 相(但しMはW, Mo, Ti, Zr, Hf, NbおよびTaから成る群より選択された少なくとも1種以上の

高融点金属)と、マトリックス相としてのSi相との混合組織を有する $MSi_2$ なる組成を有し、 $MSi_2$ 相とSi相との境界に、所定厚さの界面層を形成したことを特徴とする。

また組成 $MSi_2$ のX値を2.0以上4.0以下に設定するとよい。

さらに $MSi_2$ 相とSi相との境界に形成する界面層の厚さを100~5000Åに設定するとよい。

また組成 $MSi_2$ の場所的ばらつきをSi/M原子比で±0.05以内とするとともに、密度比を99%以上に設定することにより、より安定したスパッタリング操作が可能となるとともに均質な薄膜を形成することができる。

またSi相がB, P, SbおよびAsからなる群より選ばれた元素を少なくとも1種以上含有し、かつ電気抵抗率を0.01~1Ω・cmとすることによって、 $MSi_2$ 相とSi相間における電気抵抗の不整合が緩和されるため、スパッタ速度のばらつきが減少し、安定した膜組成が得られる。

さらに、ターゲットの表面部の粗さを $R_a$ （中心線粗さ）で $0.05\mu m$ 以下、表面部に存在する圧縮残留応力を $5kg/mm^2$ 以下に設定することにより、ターゲット表面部にクラックや欠落部分などの加工欠陥層が実質的に形成されないことになり、加工欠陥層から剝離脱落するパーティクル量が減少し、高品質の薄膜を形成することができる。

また、組成式 $MSi_x$ で表わされる高融点金属シリサイドから成る平板状のターゲットであり、ターゲット周辺部から中央部に向かって上記 $x$ 値が増加する組成分布を有するように構成することによって、ターゲットの中央部分における $Si$ のスパッタ速度を周辺部と比較して相対的に高めることが可能となり、従来のように周辺部と中央部における各成分のスパッタ速度の差異によって生じる薄膜組成の不均一さを解消することができる。

さらに組成式 $MSi_x$ の $x$ 値が $2.0$ 以上 $4.0$ 以下の範囲内において連続的に変化するように設定することにより、 $MSi_x$ 相と $Si$ 相との結合強度を損うことなく、ターゲットの各領域にお

けるスパッタリング速度の変化をより滑かにすることができる。

また本発明に係るスパッタリング用ターゲットの製造方法は、粒状の $MSi_x$ 相（但し $M$ は $W$ 、 $Mo$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ および $Ta$ から成る群より選択された少なくとも1種以上の高融点金属） $Si$ マトリックス相に分散し、 $MSi_x$ 相と $Si$ 相との境界に界面層が介在してなる組織を有する高融点金属シリサイド製のスパッタリング用ターゲットを製造する方法であって、

(1)  $M$ 粉末と $Si$ 粉末とを $Si/M$ 原子比で $2.0 \sim 4.0$ になるように混合して混合粉体を調製する工程、

(2) 前記混合粉体を成形用型に充填し高真空中、高プレス圧下にて、急速加熱して $MSi_x$ 相を合成する工程、および

(3) 低真空中または不活性ガス雰囲気中、高プレス圧力下にて、共晶温度直下の温度に加熱して焼結する工程とからなることを特徴とする。さらに(2)の工程において成形用型に充填し

た混合粉体の中央部を急速加熱することにより、周辺部から $Si$ がこの中央位置の反応部に流動拡散し、結果的にターゲット中央部が $Si$ リッチであり、かつ周辺部が高融点金属リッチであるターゲットが得られる。

また(2)の工程において、高融点金属( $M$ )と $Si$ 粉末とを混合して混合比率が異なる複数種類の混合粉体を調製し、成形用型の中央部に $Si$ 含有量が大きい混合粉体を充填する一方、外周部に $Si$ 含有量が小さい混合粉体を充填することによって、ターゲットの中央部における $Si$ のスパッタ速度を周辺部と比較して相対的に高めることができる。

#### 発明の具体的説明

本発明者らの知見によれば、前述した目的を充分満足するターゲットを得るためには、次に列挙するような特性を有していることが必要である。

①粒径の揃った $MSi_x$ 相が $Si$ 相に分散した混合組織を有する $MSi_x$  ( $2.0 \leq x < 4.0$ )から成ること。

② $MSi_x$ 相と $Si$ 相および $MSi_x$ 相同士が強固に結合していること。

③組成の場所的バラツキが $\pm 0.05$  ( $Si/M$ 原子比)以下の均一な組成であること。

④密度比が99%以上であること。

ここでターゲットの主成分となる高融点金属( $M$ )としては、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ および $Ta$ 等の比抵抗の小さい金属シリサイド薄膜を形成することができる金属が用いられる。そしてこれらの金属は単独または2種以上併用して使用される。

これらの金属は従来の電極配線材と比較して、比抵抗が小さく、高温における耐腐食性が高いため、そのシリサイドを半導体の電極配線に用いると、半導体装置における演算の高速化が可能となり、また半導体製造時における薬品による腐食や高温処理による酸化を受けにくいという利点を有する。

本発明者らは、上記①～④に示す特性を有するターゲットを得るために鋭意研究を進めた結果、

M粉末とSi粉末の混合粉末をホットプレスにより反応熔融焼結し、シリサイド合成、焼結および緻密化を同時に行なうことにより、1300℃以下のSi揮散が顕著になる全ての温度で高融点金属(M)が全て $MSi_2$ 化して焼結すること、粒状の $MSi_2$ 相の周囲を膜状のSi相が被覆あるいは $MSi_2$ 粒子がSi相の中に斑点状に浮かんだ均一な組織が得られること、 $MSi_2$ 粒子とSi相の境界に不純物濃度の高い界面層が生成して界面強度が向上し、電気抵抗の急激な変化がなくなること、共晶温度以上のSi相が熔融する温度でSi流動によるポアの消失と緻密化および $MSi_2$ 相が粗大化することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明に係るスパッタリング用ターゲットは、その組成式 $MSi_x$ のX値が $2.0 \leq X \leq 4.0$ となるように、MとSiとの混合粉末でのSiモル量は、Mのその2~4倍に設定されて製造される。そのため大部分のM粉末はSi粉末に囲まれ接触して均一に分布している。この混

程度の大きさに成長し、粒径の揃った $MSi_2$ 相がSi相に分散した均一組織の高密度焼結体になることを発見した。

本発明は、上記知見に基づいて完成されたものである。

以下、本発明の構成をさらに詳細に説明する。

本発明の高融点金属シリサイド製ターゲットは、粒状の $MSi_2$ 相がSiマトリックス相中に分散した組織となるが、これは $MSi_x$ の組成が $2.0 \leq X \leq 4.0$ となるようにM粉末または $MSi_2$ 相粉末とSi粉末とを調製した混合粉末から焼結合成により $MSi_2$ 相を形成するようにしたので、過剰のSi分が $MSi_2$ 相の周囲に残存したために得られたのである。

ここで組成 $MSi_x$ を $2.0 \leq X \leq 4.0$ に限定する理由は、次の通りである。すなわち、組成 $MSi_x$ においてX値が2.0未満になると、形成されたシリサイド膜に大きな引張り応力が発生して基板との密着性が悪くなり剥離し易くなる。一方、組成 $MSi_x$ のX値が4.0を超えると、

合粉末を適当な圧力を加えて加熱すると、Siは軟化すると共にMと反応して $MSi_2$ を形成するため、Si粒子とM粒子が接した部分では、 $MSi_2$ を生成する発熱反応により局部的に昇温して一層軟化し、そのため $MSi_2$ 化しつつある粒子の表面および周囲に凝集して $MSi_2$ 化が進む。一方、多少軟化した多量の未反応Siと過剰Siが $MSi_2$ 化しつつある粒子の周囲に強制的に流動されて緻密化するため、Siの少ない $X=2.0$ の組成でも粒状の $MSi_2$ 相をSi相が被覆した組織に成る。そのため、 $MSi_2$ 相とSi相あるいは $MSi_2$ 相同士の拡散反応により強固に結合すると共に、組成の場所的ばらつきが非常に少なくなる。

また各相に含有している不純物が $MSi_2$ 相とSi相の境界に拡散移動して界面層を形成し、両者の界面結合力を強化する。さらにSi相を熔融して流動させると、焼結体中に残存している単独のポアは流動Siが埋めて緻密化が促進すると共に、熔融Si中で $MSi_2$ 相が移動合体してある

膜のシート抵抗が高くなって電極配線膜としては不適当となるためである。

上記の $MSi_2$ 合成時、M粒子とSi粒子の接触による発熱反応により $MSi_2$ が形成されるため、 $MSi_2$ は粒状の形態となる。その大きさは、M粒子の粒径に依存するが、ほとんどのM粒子は凝集状態で存在しているため、粒径の異なる $MSi_2$ 相が形成される。粒径のバラツキが大きくなると、このターゲットにより成膜したシリサイド膜の組成変動が激しくなるので、なるべく粒径をそろえる必要がある。その粒径範囲としては、 $1 \sim 150 \mu m$ であることが好ましい。また、 $MSi_2$ 粒子の形状としては、球状であることが理想的である。これは、球状の方がSiマトリックス中から脱落しにくく、角張った部分がある粒子では異常放電によりパーティクルが発生し易くなるためである。しかしながら、イオン交換法で精製して得られたM粒子は、その還元工程で凝集し易く、M粒子同士の合体で生じた $MSi_2$ 粒子は凹凸部分が多いので、凝集が起こりにくい還元

条件で処理するか、粉末の混合時、分散剤を添加して凝集を抑制する必要がある。または、粒子の分散性が良好な化学的気相成長法で製造したM粒子を用いることも好ましい。

ここで化学的気相成長法 (Chemical Vapor Deposition method (以下CVDと略記する。)) は、ハロゲン化物、硫化物、水素化物などの原料を高温中で気相状態とし、さらに熱分解、酸化、還元などの化学反応せしめた後に、反応生成物を基板上に沈着させる方法であり、半導体や絶縁膜を形成する方法として広い分野で使用されている。

原料粉末のMとSiには、必ず現状の製造プロセスでは除去できない不純物やドーパ剤 (dopant) が含まれている。

特に半導体製造用ターゲットの原料となるM粉末、Si粉末としては、一般にB、P、Sb、As等のドーパ剤が混入したものが使用されている。このようなドーパ剤が混入した原料でターゲットを形成すると、反応焼結時の温度によってドーパ剤が結晶界面などの特定部位に拡散し濃縮される。

相から脱落しにくくなる。また、低抵抗の $MSi_2$ 相と高抵抗のSi相の境界に不純物濃度の高い界面層が存在すると、電気抵抗の急激な変化のない組織となるので、スパッタリング時に異常な放電が発生せず、したがって異常放電によって誘起するパーティクルを抑制することができるなどの効果が期待できる。

かかる界面層の厚みが5000Å超と過量になるためには、Si相中に相当量のドーパ剤を含んでいることが必要であり、そのためシリサイド膜が不純物汚染することになり、かといってその厚みが100Å未満となると前記効果が十分に期待できなくなる。

一方、ターゲットにおける組成の場所的ばらつきを小さくすることによって、膜組成の変動を少なくし、安定に均一組成のシリサイド膜を形成できるが、そのバラツキはSi/M原子比で±0.05以内であることが好ましい。

さらに、ターゲットの密度比はパーティクル発生量と関係があり、低密度の場合、ターゲットに

そしてこれらのドーパ剤は格子の乱れを生じたり、格子歪のある $MSi_2$ 相とSi相との境界に移動して界面層を形成する。この界面層の厚みは、MおよびSi粒子に含有するドーパ剤量によって異なるが、100~5000Å程度が好ましい。この界面層の厚さは、一般にマイクロオージェ分光器 (micro-Auger Emission Spectroscopy;  $\mu$ -AES) によって検出される。すなわち界面層を挟んだ2つの異種化合物相で形成されたターゲットに電子線を照射してオージェ分析を行なうと、各化合物相に対応したエネルギーレベルを有する2本の水平直線状のスペクトル基線と、その2本のスペクトル基線をつなぐ曲線状のスペクトル曲線とが得られる。このスペクトル曲線が表わされる範囲が界面層に相当する。したがって本発明において界面層の厚さは、スペクトル曲線の変曲点における接線と、2本のスペクトル基線との交点間距離として求められる。

この界面層が存在すると、 $MSi_2$ とSi相の結合力は向上し、 $MSi_2$ 相はSiマトリックス

はポアが多く存在し、この部分で異常放電が発生し易く、そのためターゲットが欠落してパーティクルとして発生するので、ターゲットの密度比は、どの場所でも99%以上であることが望ましい。

また本願発明者らは $MSi_2$ 相とSi相との境界における電気抵抗の急変を緩和するために鋭意研究を進めた結果、B、P、Sb、Asのうち少なくとも1種以上を含有せしめた電気抵抗を制御したSi粉末とM粉末あるいは $MSi_2$ 粉末を用いて焼結して得られたターゲットは、 $MSi_2$ 相とSi相の電気抵抗の整合性が向上しスパッタ速度が均一となり、しかも $MSi_2$ 相とSi相との境界に上記元素の拡散層が形成されることで、電気抵抗の急激な変化がなく、優れた界面強度を有する組織となることを見出した。

好適な一実施例によるスパッタリング用ターゲットは上記知見に基づいて発明されたものであり、より詳しくは、 $MSi_2$ 相 (但し、MはW、Mo、Ti、Zr、Hf、NbおよびTaから成る群より選択された少なくとも1種の高融点金属とSi



相の混合組織を有する $MSi_x$  ( $2.0 \leq x \leq 4.0$ )なる組成の高融点金属シリサイドであって、 $Si$ 相が $B, P, Sb$ および $As$ からなる群から選ばれた元素を少なくとも1種以上含有しかつ電気抵抗率が $0.01 \sim 1 \Omega \cdot cm$ であることを特徴とする。

ここで上記 $B, P, Sb, As$ は、 $Si$ 相の電気抵抗を大幅に下げる効果のある元素であり、これら元素を含有する $Si$ 相を用いると、両相の電気抵抗は整合されてスパッタ速度が均一となり、その結果、膜組成は安定し均一な膜厚となる。また、 $Si$ 相中のこれら元素は、焼結時に格子の乱れや格子歪の大きな $MSi_x$ 相と $Si$ 相の境界に拡散移動し、前記の界面層を形成する。

この界面層の厚みは、 $Si$ 相に含有するこれら元素の量によって異なるが、 $100 \sim 5000 \text{ \AA}$ 程度になる。

さらに、上記 $Si$ 相の抵抗率を $0.01 \Omega \cdot cm$ 未満にすると、 $MSi_x$ 相と $Si$ 相との電気抵抗の不整合で局所的に不均一なスパッタ速度となり

安定した膜組成が得られず、かといってその抵抗率が $1.0 \Omega \cdot cm$ を超えると、前記効果が十分に期待できなくなる。したがって、 $Si$ 相の電気抵抗率は $0.01 \sim 1.0 \Omega \cdot cm$ の範囲に設定することが望ましく、特に $0.02 \sim 0.2 \Omega \cdot cm$ の範囲が好ましい。

また本発明者らは、スパッタリング中にターゲットからのパーティクルの発生は、シリサイド焼結体を研削などの機械加工仕上げしたときに生ずる表面欠陥層、表面状態、または残留応力などにも起因することを見出した。すなわち、従来行なわれているターゲットの研削仕上げ加工は、高速回転している研削砥石の硬い砥粒によって被加工物を削り取って行く加工法である。この方法で高融点金属の二ケイ化合物（例えば $WSi_2$ ）とケイ素（ $Si$ ）からなるシリサイド焼結体のような硬くて、しかも脆い材料を研削加工した場合、不可避免的に粉状チップが加工面から飛散する。本発明者の知見によれば、これは研削時に砥粒の接触応力によって研削加工面に微小クラックが生じ、砥

粒の通過後、応力の急激な解放によってクラックの両部が押し上げられて破片として離脱することによって生成すると考えられる。通常硬脆材料の加工にあたっては、砥粒当りの切込み深さまたは荷重を適当に大きくして、砥粒によって誘起される局部的応力場にクラックが含まれるくらいにし、材料の微小破砕の集積によって加工を進行させている。したがって研削面には研削状態、脱落孔および微小クラックなどの加工欠陥層が多数発生する。

このような欠陥層が全面に存在するターゲットを用いてスパッタリングを行なうと、プラズマ中のイオンの衝突によって上記欠陥部を起点として微細な粒子がターゲット表面から剥離脱落してこれが前述したパーティクルとなる。

本発明の好適な実施例に係るスパッタリング用ターゲットは、上記知見に基づいて発明されたものであり、該ターゲットの表面部の粗さを、 $R_a$ （中心線粗さ）で $0.05 \mu m$ 以下に設定して、機械的加工により発生する微小クラックや欠陥部

分などの加工欠陥層が実質的に存在しないことを基本的特徴としている。

ここで表面粗さ $R_a$ （中心線粗さ）は、日本工業規格（Japan Industrial Standard : JIS-B0601）において定義されるように、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さ $l$ の部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線を $X$ 軸、縦倍率の方向を $Y$ 軸とし、粗さ曲線を $y=f(x)$ で表したとき、次の式によって求められる値をマイクロメートル（ $\mu m$ ）で表したものをいう。

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

仕上げ面粗さを細かくし、かつクラックや脱落孔などが存在する加工欠陥層を実質的になくするためには材料欠陥の分布に比べ加工単位を小さくするように配慮することが肝要である。具体的には、粒径が小さくて揃いの良い砥粒を用いるとか、軟質の弾性もしくは粘弾性に富むポリシヤを使う等

の方法によって磁粒当りの荷重を小さくし、材料に誘起される応力が破壊応力値以下になるようにする必要がある。

このような、高融点金属シリサイドのような硬脆材料においても、上記荷重が極めて小さい場合には、材料が塑性流動変形のみを示し、クラックが生じない領域が存在し、加工面を凹凸の極めて小さな光沢面に仕上げることができる。この具体的方法としては、面仕上げの目的で用いられるラッピング、ポリッシングさらには超精密仕上げの目的で用いられるメカノケミカルポリッシングなどが好ましい方法として挙げられる。

ここで上記メカノケミカルポリッシングは、従来の磁石による機械的研摩法と、化学薬品が被研摩材表面を微小に侵食する作用を利用した化学的研摩法とを併用した高精度の研摩方法である。

しかしながら、実際にシリサイド焼結体を直接上記加工により所定寸法まで仕上げるのは困難である。そのため、まず研削加工など能率的な表面加工で加工した後に、発生した加工欠陥層を除去

発生量が勢い増加する現象がみられる。したがって、この観点から、残留応力は $5\text{ kg/cm}^2$ 以下であることが特に好ましい。

また本発明者らはターゲットを構成する各成分のスパッタ放出角度分布の相違による薄膜組成の不均一を解消するために、鋭意研究を進めた結果、高融点金属(M)粉末と、シリコン(Si)粉末との混合体を使用してホットプレス処理を行ない、シリサイド合成反応、焼結および緻密化を同時に行なって焼結体を製造する場合において、ターゲットを形成するための成形型の内部に上記粉末混合体を充填し、その中央部を高圧条件下において急速加熱することにより、高融点金属のジシリサイド相( $\text{MSi}_2$ )を形成する反応が起こり、周辺部からSiがこの中央位置の反応部に流動拡散し、結果的にターゲット中央部がSiリッチであり、かつ周辺部が高融点金属リッチであるターゲットが得られることを確認した。このターゲットは、周辺部がSiリッチであって中心部が高融点金属リッチである従来のターゲットとは逆の組

成分布を有する。するために、上記ラッピング、ポリッシング加工工程をも併用して実施することが必要である。

上記の表面加工法は、ラッピング、ポリッシング、メカノケミカルポリッシングの順序で使用する磁粒が小さくなるので、仕上面粗さも微細化する。このような加工法を高融点金属シリサイドのターゲットに適用することによりパーティクル発生量は著しく低減する。すなわち、本発明者らの知見によればパーティクル発生量と表面粗さとは強度の相関関係を示し、電極配線の不良などにつながる粒径を有するパーティクルの発生を抑制するためには、加工面の表面粗さ $R_a$ (中心線粗さ)が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

またArイオン照射によるスパッタリングにおいては、イオンの衝突点は高い応力場となり、しかも高温に晒されている。したがって、ターゲット表面部に残留応力が不均一的に残ると、スパッタリング中に生ずる熱により応力が再分布し、局部的に応力が増大していくつかの放射割れを含めた大きな割れが発生し、そのためにパーティクル

成分分布を有する。

また急速加熱処理における加熱速度を変化させることにより、組成が変化する領域の幅(組成勾配)を自在に調整することができるという知見を得た。

すなわち上記成形型内に充填した粉末混合体に適当な圧力を加えて中央部を急速加熱するとSiは軟化するとともにMと反応して高融点金属のジシリサイド( $\text{MSi}_2$ )を形成する。この $\text{MSi}_2$ を生成するジシリサイド合成反応は、発熱反応であるため、Si粒子とM粒子とが接触したターゲット成形体の中央部分が局部的に昇温して一層軟化し、流動し易くなるとともに、周辺部のSi粒子が中央部の反応領域に拡散移動する。そのため、 $\text{MSi}_2$ 化しつつある原料粒子の表面および周囲に他の原料粒子が凝集して、 $\text{MSi}_2$ 化がより進行する。

一方、多少軟化した多量の未反応Siおよび過剰Siが、 $\text{MSi}_2$ 化しつつある粒子の周囲に強制的に流動されて緻密化するため、シリサイド反

応の開始点においては、 $MSi_2$  相の周囲に存在する  $Si$  相が多く、反応終了点に沿って  $Si$  相の量が減少する。

その結果、成型型の中央部において  $Si$  リッチな組成となる一方、周辺部においては高融点金属リッチな組成を有する領域が形成され、ターゲット全体でみると、ターゲットの周辺部から中央部に向かって  $Si$  含有量が連続的に増加するという組成勾配を有するターゲットが得られる。

すなわち請求項8に係るスパッタリング用ターゲットは、組成式  $MSi_x$  (但し、 $M$ は $W$ 、 $Mo$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ および $Ta$ から成る群より選択された少なくとも1種以上の高融点金属) で表わされる高融点金属シリサイドから成る平板状のターゲットであり、ターゲット周辺部から中央部に向かって上記  $x$  値が増加する組成分布を有する。

また組成式  $MSi_x$  の  $x$  値が、2.0以上4.0以下の範囲内において連続的に変化するように設定することにより  $MSi_2$  相と  $Si$  相との結合

強度を損うことなく、ターゲットの各スパッタリング領域におけるスパッタリング速度の変化をより滑らかにすることができる。

さらに組成式  $MSi_x$  で表わされる高融点金属シリサイドから成り、上記  $x$  値が2.0以上4.0以下の範囲にあり、スパッタリングによりエロージョンされる領域の中央部から外周側に向かって上記  $x$  値が連続的に減少する組成分布を設定してもよい。このような構成を採用することによりターゲットの中央部分における  $Si$  のスパッタ速度を周辺部と比較して相対的に高めることが可能となり、従来のように周辺部と中央部とにおける各成分のスパッタ速度の差異によって生じる薄膜組成の不均一さを解消することができる。

次に本発明の製造方法を具体的に説明する。

まず、前記製造方法の(1)の工程は、 $M$ 粉末と  $Si$  粉末とを組成が  $Si/M$  原子比で2.0~4.0になるように配合、混合する工程である。

原料粉末としての  $M$  粉末と  $Si$  粉末は、高純度品を使用する。特に電子工業用途に用いられる高

品質のターゲットを製造するためには、酸素不純物が少なく、 $U$ 、 $Th$ などの放射性元素、 $Na$ 、 $K$ などのアルカリ金属および $Fe$ 、 $Ni$ 、 $Cr$ などの重金属含有量は、特に少ない高純度の原料が望まれる。

原料  $M$  粉末と  $Si$  粉末とを  $Si/M$  原子比で2.0~4.0に配合し、ボールミルあるいはV形ミキサ等を用いて充分均一に乾式混合する。混合が不均一であると、ターゲットの組織と組成が不均一となって膜特性が劣化するので好ましくない。

また  $Si$  配合量としては、高温加熱した時、 $Si$  粉末表面からの  $Si$  および酸化被膜  $SiO_2$  の揮散損失分を見込んで目標組成よりも若干過剰に配合するのが適当である。その過剰量は5%弱と少なく、後工程の温度、時間、圧力等の処理条件を考慮して経験的に定める。

原料  $M$  粉末と原料  $Si$  粉末の平均粒径は1~30  $\mu m$  のものを使用するが、 $M$  粉末の平均粒径は  $Si$  粉末のその1/2以内であることが均一混合体を得るためのみならず、より緻密な焼結体を

得る上でも好ましい。

(2)の工程は、(1)の工程で調合した混合粉末を後述の高真空中、高プレス圧力下にて、急速に加熱してシリサイド相 ( $MSi_2$  相) を合成する工程である。

シリサイド合成は高真空中で行なわれ、そのときの真空度は吸着ガスの放出を促進するため、 $5 \times 10^{-4}$  Torr以下であることが好ましい。ただし、急激にホットプレス装置内を真空引きすると、成形用型から混合粉末が飛散して緻密化が不十分な焼結体となるので、ホットプレス装置内が100 Torr以下になるまでは、徐々に真空度を下げることが好ましい。

ホットプレス圧力は、焼結体の緻密化を促進するために必要であり、50~500 kg/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。プレス圧力が50 kg/cm<sup>2</sup>未満であると、ポアが多く残存する低密度の焼結体となると共に、 $Si$  流動が不充分で不均一な組織になる。

一方、プレス圧力が500 kg/cm<sup>2</sup>を超えると、

高密度の焼結体とはなるが、成形型が破壊し易くなったり、高価で入手困難となったりする。プレス圧力を加える時の温度は、ガス放出の徹底を図るため、600℃～800℃の温度範囲が好ましい。

粉末混合体を加熱する速度は、合成した  $MSi_2$  相を適度な大きさに制御するため、10℃/分～50℃/分であることが好ましい。加熱速度が10℃/分未満の場合、 $MSi_2$  相は非常に小さく、成膜時のスパッタ効率を悪くする。一方、50℃/分を超えると、発熱量の急激な増加によって、モールドおよび焼結体が破壊し易くなる。また高温になるとSiの揮散損失による組成のズレが次第に大きくなるので、適切な加熱温度は1350℃以下、好ましくは1300℃以下である。ただし、高融点金属(M)としてチタン(Ti)を使用する場合の温度は1250℃以下である。

(3)の工程は、低真空中または不活性ガス雰囲気中、高プレス圧力下にて、共晶温度直下の温

度に加熱し、 $MSi_2$  相とSi相の界面の密着性を強化向上させる焼結工程である。

焼結は1300℃以上の温度で行なわれるため、Siの揮散が激しく成って組成のズレが大きくなるおそれがあるので、真空度をSiの揮散が発生しない $10^{-1} \text{ Torr}$ 以上にすることが好ましく、または高純度のArの不活性ガスを炉内に導入することが好ましい。なお窒素ガス( $N_2$ )を使用すると $Si_3N_4$ を形成するので好ましくない。

プレス圧力はシリサイド合成を行なう(2)の工程の圧力と同等でよいが、焼結中に圧力を上げると、焼結体にクラックが発生するので、シリサイド合成後にはプレス圧力は一定のまま保持する方が好ましい。

ホットプレス温度Tは共晶温度 $T_s$ の直下の温度、すなわち $T_s - 50 \leq T < T_s$ の範囲に設定することが好ましい。ここで高融点金属MとしてW, Mo, Ti, Taを使用する場合の共晶温度 $T_s$ はそれぞれ1400, 1410, 1330, 1385℃である。Tが $T_s - 50$ 以下であると、

$MSi_2$  相とSi相との界面強度を上げるための焼結に長時間を要する。一方、Tが $T_s$ 以上になると、Si相が溶融し、プレス圧力が大きい場合、溶融Siがモールドから流出し、組成がズレの大きな焼結体となる。

また焼結時の保持時間は、0.5～8時間が適切である。0.5時間以下であると、ポアが多く残存し、十分な界面強度を有した焼結体が得られず、一方、8時間以上になると、緻密化がそれ以上に進行しないので製造効率が低下する。

より緻密化を図るためには、前記(3)の工程の後に、次の付加工程を設けるとよい。

この付加工程は、Siの揮散を防止するため、ホットプレス内を $10^{-1} \text{ Torr}$ 以上の低真空中、または高純度Arガスの雰囲気中に保持し、低プレス圧力下にて、共晶温度直上の温度に加熱してSi相を溶融状態とし、高密度化と $MSi_2$  相の粗大化をする工程である。

この付加工程におけるプレス圧力は20～50 kg/cm<sup>2</sup>の範囲に保持することが好ましく、20 kg

/cm<sup>2</sup>未満であると、焼結体中の溶融Siの内圧によってフクレが発生し、50 kg/cm<sup>2</sup>を超えると、溶融Siの流出により、目標組成と異なる焼結体となる。

また付加工程におけるプレス温度Tは共晶温度 $T_s$ の直上の温度に設定することが好ましい。具体的には $T_s < T \leq T_s + 50$ の範囲である。T <  $T_s$  であると、Si相が溶融しないので、ポア消失による緻密化および $MSi_2$  相同士の合体による $MSi_2$  相の粗大化は期待できず、 $T \geq T_s + 50$  であると、 $MSi_2$  相が再溶融して溶融量が増加してモールド外に流出し易くなるので好ましくない。

但し、高融点金属MとしてTiを使用した場合の共晶点における組成はTiとSiとの重量比率が78:22となり、溶融Si量が他のW, Mo, Taに比べ多く、プレス圧力の制御により、Siの流出損失を抑制するのが困難であり、前記付加工程を省略することが望ましい。

また他の好適な製造方法として、(2)の工程

において、成形用型に充填した混合粉体の中央部を加熱することにより、高融点金属Mのシリサイド相( $MSi_2$ )を形成する反応が起こり、ターゲットの周辺部から中央位置の反応部にSi成分が流動拡散し、結果的にターゲット中央部がSiリッチであり、かつ周辺部が高融点金属リッチであるターゲットが得られる。

さらに他の好適な製造方法として(2)の工程において、高融点金属(M)粉末とSi粉末とを混合して混合比率が異なる複数種類の粉末混合体を調製し、成形型の中央部にSi含有量が大きい粉末混合体を充填する一方、外周部にSi含有量が小さい粉末混合体を充填することにより、ターゲット中央部がSiリッチであり、かつ外周部が高融点金属リッチなスパッタリング用ターゲットが得られる。

また成形型(モールド)内に混合比率(Si/M)が異なる粉末混合体を充填配置する場合には、ターゲットのエロージョンを受ける領域に対応する成形型の中央部に配置する粉末混合体の混合比

率(Si/M)を2.5~4.0程度に設定する一方、外周側に配置する粉末混合体の混合比率(Si/M)は、2.0~3.5程度に設定し、さらに両者の比率差は1.0以下であることが望ましい。

これは、中央部および外周部における混合比率を上記範囲に設定することによって、形成される金属シリサイド薄膜の剥離が発生せず、しかも薄膜の電気抵抗値を低く抑制できる範囲となるからである。また上記比率差に設定することにより、薄膜組成の均一性が向上するためである。

#### (実施例)

以下、実施例により、この発明の構成および効果をより詳細に説明する。

#### 実施例1~14

平均粒径 $5\mu m$ の高純度M粉末とB, P, Sb, Asを含有した平均粒径 $15\mu m$ の高純度Si粉末をSi/M原子比=2.6~2.8で配合し、高純度Arガスで置換したボールミルで72時間乾式混合した。この混合粉末を高純度黒鉛製ホッ

トプレス用モールドに充填後、真空ホットプレス装置内に装入し、 $5 \times 10^{-3} Torr$ の真空中において600℃の温度で2時間脱ガスした。

次に、250 kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧力を加え、30℃/分の昇温速度で1250℃まで加熱してシリサイド( $MSi_2$ )を合成後、炉内真空度を $2 \times 10^{-3} Torr$ まで下げ、1320~1380℃で2時間焼結した。

得られた焼結体を研削研摩、放電加工して $\phi 260 \times 6 mm$ のターゲットに仕上げた。

#### 比較例1~14

比較例1~14として平均粒径 $5\mu m$ で、ドーパ剤を含有しない高純度M粉末と平均粒径 $30\mu m$ の高純度Si粉末とを組成がSi/M原子比=2.5~2.6となるように混合した後に、次に示す条件下

ホットプレス温度: 1380℃

ホットプレス圧力: 250 kg/cm<sup>2</sup>

保持時間: 2時間

でホットプレスし、 $\phi 260 \times 6 mm$ の従来構造

によるターゲットを得た。

本実施例1~14と比較例1~14のターゲットについて、界面層の平均厚さ、密度比と組成比およびそれぞれのバラツキ、抗折強度を測定し、その結果を第1表にまとめて示した。この表からも明らかなように、本実施例1~14のターゲットは、高密度で均一組成を有し、そのバラツキも非常に小さく、しかも高い抗折強度を示していることから $MSi_2$ 相とSi相は拡散界面層により強固に接合していることが判明した。また、実施例1~14のターゲットの断面組織を光学顕微鏡により観察した。その結果、サイズの揃った $WSi_2$ 粒子の回りをSi相が埋める均一な組織を呈していた。

また実施例1~14および比較例1~14で調製した各ターゲットをマグネトロン・スパッタリング装置内にセットした後、アルゴン圧 $2.3 \times 10^{-3} Torr$ の条件下でスパッタリングを行ない、サファイア基板上にタンゲステンシリサイド膜を約3000Å堆積した。同一操作を10回行ない、

膜組成とそのバラツキ、粒径0.5  $\mu\text{m}$ 以上のパーティクル混入量を測定し、その結果を第1表に併記した。表からも明らかなように、膜組成は安定し、パーティクルの混入量も非常に少なかった。この結果から本発明のターゲットを半導体装置の電極配線の形成に用いれば、大幅な歩留り向上が期待できることがわかった。

(以下余白)

第 1 表

例 No.	M膜または MSi <sub>2</sub> 膜	Si 膜		タ ー ゲ ャ ッ ト				生 成 量		
		F-7用	電極膜厚 ( $\text{\AA}$ )	界面層の平均 厚さ ( $\text{\AA}$ )	膜 厚 比 (%)	膜 厚 比 (Si/M 原子比)	膜厚精度 ( $\mu\text{m}$ )	膜 厚 比 (Si/M 原子比)	パーティクル量 (個)	
実 施 例	1	W	B	0.1	1580	99.5 $\pm$ 0.3	2.59 $\pm$ 0.02	46	2.62 $\pm$ 0.01	20
	2	W	P	0.08	1720	99.6 $\pm$ 0.2	2.68 $\pm$ 0.02	45	2.70 $\pm$ 0.01	18
	3	Mo	P	0.2	1520	99.6 $\pm$ 0.3	2.59 $\pm$ 0.02	44	2.63 $\pm$ 0.01	22
	4	Mo	Sb	0.3	1500	99.7 $\pm$ 0.1	2.67 $\pm$ 0.02	43	2.68 $\pm$ 0.01	24
	5	Ti	B	0.05	2500	99.4 $\pm$ 0.2	2.59 $\pm$ 0.02	42	2.63 $\pm$ 0.01	12
	6	Ti	As	0.08	2300	99.6 $\pm$ 0.2	2.57 $\pm$ 0.02	41	2.59 $\pm$ 0.01	15
	7	Ta	B	0.2	1630	99.4 $\pm$ 0.3	2.69 $\pm$ 0.02	45	2.72 $\pm$ 0.01	23
	8	Ta	P	0.1	1340	99.5 $\pm$ 0.3	2.77 $\pm$ 0.02	43	2.80 $\pm$ 0.01	20
	9	Zr	P	0.05	3500	99.3 $\pm$ 0.1	2.61 $\pm$ 0.02	44	2.63 $\pm$ 0.01	13
	10	Zr	Sb	0.15	1280	99.4 $\pm$ 0.2	2.68 $\pm$ 0.02	43	2.70 $\pm$ 0.01	25
	11	Hf	B	0.2	1200	99.5 $\pm$ 0.3	2.60 $\pm$ 0.02	47	2.62 $\pm$ 0.01	18
	12	Hf	P	0.8	850	99.4 $\pm$ 0.3	2.70 $\pm$ 0.02	45	2.92 $\pm$ 0.01	27
	13	Nb	P	0.1	1210	99.6 $\pm$ 0.2	2.59 $\pm$ 0.02	46	2.61 $\pm$ 0.01	22
	14	Nb	Sb	0.5	980	99.5 $\pm$ 0.2	2.69 $\pm$ 0.02	44	2.71 $\pm$ 0.01	25
比 較 例	1	W	-	23000	-	99.4 $\pm$ 0.3	2.67 $\pm$ 0.02	36	2.70 $\pm$ 0.02	155
	2	Mo	-	"	-	99.5 $\pm$ 0.2	2.58 $\pm$ 0.02	38	2.63 $\pm$ 0.02	165
	3	Ti	-	"	-	99.5 $\pm$ 0.3	2.62 $\pm$ 0.02	39	2.65 $\pm$ 0.02	162
	4	Ta	-	"	-	99.3 $\pm$ 0.2	2.57 $\pm$ 0.02	37	2.60 $\pm$ 0.02	175
	5	Zr	-	"	-	99.4 $\pm$ 0.3	2.60 $\pm$ 0.02	37	2.63 $\pm$ 0.02	158
	6	Hf	-	"	-	99.3 $\pm$ 0.2	2.59 $\pm$ 0.02	36	2.63 $\pm$ 0.02	177
	7	Nb	-	"	-	99.5 $\pm$ 0.3	2.60 $\pm$ 0.02	38	2.65 $\pm$ 0.02	182
	8	WSi <sub>2</sub>	-	"	-	96.5 $\pm$ 2.1	2.50 $\pm$ 0.10	29	2.69 $\pm$ 0.08	650
	9	MoSi <sub>2</sub>	-	"	-	95.8 $\pm$ 2.7	2.47 $\pm$ 0.11	26	2.66 $\pm$ 0.07	585
	10	TiSi <sub>2</sub>	-	"	-	95.0 $\pm$ 2.3	2.51 $\pm$ 0.08	26	2.67 $\pm$ 0.06	493
	11	TaSi <sub>2</sub>	-	"	-	94.8 $\pm$ 2.5	2.60 $\pm$ 0.09	28	2.78 $\pm$ 0.07	722
	12	ZrSi <sub>2</sub>	-	"	-	96.5 $\pm$ 2.0	2.58 $\pm$ 0.10	27	2.60 $\pm$ 0.05	588
	13	HfSi <sub>2</sub>	-	"	-	95.6 $\pm$ 2.5	2.57 $\pm$ 0.12	25	2.63 $\pm$ 0.06	602
	14	NbSi <sub>2</sub>	-	"	-	93.4 $\pm$ 2.6	2.59 $\pm$ 0.13	24	2.62 $\pm$ 0.08	745

**実施例 15**

ホットプレスで作製したシリサイド焼結体(タングステンシリサイド)をワイヤ放電加工により $\phi 258$ mmの大きさに切断した後、立軸ロータリ平面研削盤を用い、砥石SD270J55BW 6、砥石周速1200m/min、テーブル回転数12rpm、切込み速度10 $\mu$ m/minの条件で厚さ6mmまで研削加工した。

次に、加工面にバックングプレートをはんだ付けした後、研削面をレンズ研摩器を用い、ダイヤモンド砥粒15 $\mu$ mで60hr、砥粒3 $\mu$ mで10hrラッピング加工し、超音波洗浄器でラッピング面に付着した加工液を除去してからアセトン脱脂および乾燥して仕上げた。

得られた加工面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、研削加工によって生じた研削条痕や脱着孔は残存しておらず、しかも研削砥粒の変形破壊作用によって生じた多数の微小クラックも認められず、加工欠陥層は除去されていることが確認された。

3 $\mu$ mの酸化セリウム砥粒、アクリル樹脂ポリシヤを用い、ポリシヤ圧力1kg/cm<sup>2</sup>、ポリシヤ速度10m/minの条件で10hrポリシング加工し、超音波洗浄により加工液を除去してからアセトン脱脂および乾燥を行なってターゲットを仕上げた。

得られた加工面をSEM観察した結果、研削加工によって生じた研削条痕や脱着孔および微小クラックなどの加工欠陥層は完全に消失し、鏡面状態に仕上げられていた。また、加工面の表面粗さと残留応力の測定結果を第2表に示すが、比較例15として示した研削面に比べて表面の凹凸は極めて小さく、研削によって発生した表層の塑性歪みあるいは弾性歪みはほとんど除去されていた。

このターゲットを用いてマグネトロン・スパッタリングを行ない、Poly-Si上にシリサイド膜を形成した。この膜中に混入したパーティクル量の測定結果を第2表に併記した。この結果からも明らかなように、最終仕上げとしてポリシング加工を行なうと、表面性状の向上によりターゲ

また、表面粗さ測定器(Talysurf)で加工面の粗さ測定とX線応力測定装置を用いて並横法により残留応力を測定した。その結果を第2表に示す。なお、研削面の測定結果も比較例15として第2表に併記した。

このターゲットをマグネトロン・スパッタリング装置内にセットした後、Arイオン照射によるスパッタリングを行ない、Poly-Si上にシリサイド膜を3000Å堆積した。この膜中に混入した粒径0.5 $\mu$ m以上のパーティクル量を測定し、その結果を第2表に示した。なお、研削面のスパッタリング結果も比較例15として第2表に併記した。第2表からも明らかなように、実施例15に係るターゲットによって形成した膜中のパーティクル量は大幅に減少し、ラッピング加工によりスパッタリング中のパーティクル発生量を低減することが可能であることが判明した。

**実施例 16**

$\phi 258$ mmのシリサイド焼結体を実施例15と同様な方法で研削、ラッピング加工した後、0.

ットから発生するパーティクルは大幅に減少することが判明した。

**実施例 17**

$\phi 258$ mmのシリサイド焼結体を実施例15と同様な方法で研削、ラッピング加工した後、0.02 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>のパウダ、クロスポリシヤを用い、ポリシヤ圧力1kg/cm<sup>2</sup>、ポリシヤ速度10m/minの条件で20hrメカノケミカルポリシング加工し、超音波洗浄後にアセトン脱脂および乾燥を行なってターゲットを仕上げた。

得られた加工面をSEM観察した結果、研削によって発生した加工欠陥層は認められなかった。また加工面の表面粗さと残留応力に比べて極めて平滑性が高く、加工面は無歪表面と変わらない状態となっていた。

このターゲットを用いてマグネトロン・スパッタリングを行ない、Poly-Si上にシリサイド膜を形成後、膜中に混入した直径0.5 $\mu$ m以上のパーティクル量を測定した結果、第2表に併記したように、パーティクルはほとんど認められ

らず、最終仕上げとしてパーティクルの発生原因となる加工欠陥層、残留応力を完全に除去できることが確認された。

第2表

	高純度Si ( $\mu\text{m}$ )	圧縮機出力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	パーティクル発生量 (個)
実施例15	0.012	2.7	25
実施例16	0.008	1.6	17
実施例17	0.002	0.8	10
比較例15	0.73	13.8	210

## 実施例18

実施例18として平均粒径 $5\mu\text{m}$ の高純度W粉末と平均粒径 $15\mu\text{m}$ の高純度Si粉末とを、原子比で表わした混合比率(Si/W)2.8で配合し、高純度Arガスで内部を置換したボールミルで72時間乾式混合し、均一な粉末混合体を調製した。

次に上記粉末混合体を高純度黒鉛製ホットプレス用モールドに充填後、真空ホットプレス装置内に装入し、 $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ の真空中において $600^\circ\text{C}$

ング装置内に装着した後、アルゴン圧力 $2.3 \times 10^{-3}\text{Torr}$ の減圧条件でスパッタリングを行ない、5インチSiウエハ(基板)上にタングステン・シリサイド薄膜を約 $3000\text{\AA}$ 堆積した。そして得られたシリサイド薄膜のシート抵抗 $\rho_s$ を四端子法で測定した結果を第1図に示す。

第1図の結果から明らかなように実施例18のターゲットを使用して形成したタングステン・シリサイド薄膜のシート抵抗 $\rho_s$ は、比較例16に示す従来のものと異なり、基板中心部から外周側の全体にわたってほぼ一定値になり、薄膜組成分布が均一化されることが実証された。

この結果から本発明に係るターゲットを、半導体装置の電極配線の形成に採用すれば、特性値が均一な高品質な製品を提供することができる。

## 実施例19

実施例19として平均粒径 $3\mu\text{m}$ の高純度Mo粉末と平均粒径 $15\mu\text{m}$ の高純度Si粉末とを、原子比で表わした混合比率(Si/Mo)2.8で配合し、実施例18と同様にボールミルで72

の温度で2時間脱ガスした。

次に、 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ のプレス圧力を加え、粉末混合体の中央部を $30^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で $1300^\circ\text{C}$ まで加熱してタングステン・シリサイド( $\text{WSi}_2$ )を合成後、炉内真空度を $2 \times 10^{-5}\text{Torr}$ まで下げ、 $1380^\circ\text{C}$ で2時間焼結した。

次に得られた焼結体を研削研磨、放電加工して $\phi 260 \times 6\text{mm}$ のターゲットに仕上げた。

## 比較例16

一方、比較例16として平均粒径 $30\mu\text{m}$ の $\text{WSi}_2$ 粉末と平均粒径 $30\mu\text{m}$ のSi粉末とを、混合比率(Si/W)が原子比で2.8となるように均一に混合した後に、次に示す条件下、

ホットプレス温度： $1380^\circ\text{C}$

ホットプレス圧力： $250\text{kg}/\text{cm}^2$

保持時間：2時間

でホットプレスし、 $\phi 260 \times 6\text{mm}$ の従来製造法によるターゲットを得た。

このようにして得られた実施例18および比較例16のターゲットをマグネトロン・スパッタリ

ン時間乾式混合して均一な粉末混合体を調製した。次に成形型内に粉末混合体を充填後に、真空ホットプレス装置内に装入した。

ホットプレス中の真空度が $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ に到達後、 $600^\circ\text{C}$ で2時間脱ガスし、次に $250\text{kg}/\text{cm}^2$ のプレス圧力を加えながら粉末混合体の中央部を $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の加熱速度で $1300^\circ\text{C}$ まで加熱して、モリブデン・シリサイド( $\text{MoSi}_2$ )を合成した後、真空度を $2 \times 10^{-5}\text{Torr}$ まで下げ、 $1390^\circ\text{C}$ で2時間焼結した。

次に得られた焼結体を研削研磨、放電加工して $\phi 260 \times 6\text{mm}$ のターゲットに仕上げた。

## 比較例17

一方比較例17として平均粒径 $35\mu\text{m}$ の $\text{MoSi}_2$ 粉末と平均粒径 $30\mu\text{m}$ のSi粉末とを、混合比率(Si/Mo)が原子比で2.8となるように混合した後、 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ のプレス圧力下で $1390^\circ\text{C} \times 2$ 時間ホットプレスし、 $\phi 260 \times 6\text{mm}$ の従来製造法によるターゲットを得た。

実施例19および比較例17で得た、それぞれ



のターゲットを使用したスパッタリングにより、5インチSiウエハ(基板)上に厚さ約3000Åのモリブデンシリサイド膜を形成した。

得られたモリブデンシリサイド薄膜のシート抵抗を実施例18および比較例16と同様に、四端子法で測定し、第2図に示す結果を得た。

実施例19のターゲットを使用して形成したシリサイド薄膜のシート抵抗値は、比較例17に示す従来例の場合と異なり、基板全体にわたってほぼ一定値となり、薄膜組成が均一化されることが判明した。

#### 実施例20

実施例20として平均粒径5μmの高純度W粉末と平均粒径15μmの高純度Si粉末とを、原子比で表わした混合比率(Si/M)2.6および3.0で配合し、それぞれ高純度Arガスで内部を置換したボールミルで72時間乾式混合し、混合比率が異なる2種類の粉末混合体を調製した。

次に高純度黒鉛製ホットプレス用モールド(内径280mm)の中心から半径75mmまでの中央部

でホットプレスし、φ260×6tmmの従来製造法によるターゲットを得た。

このようにして得られた実施例20および比較例18のターゲットをマグネトロン・スパッタリング装置内に装着した後、アルゴン圧力 $2.3 \times 10^{-3}$ Torrの減圧条件でスパッタリングを行ない、5インチSiウエハ(基板)上にタングステン・シリサイド薄膜を約3000Å堆積した。そして得られたシリサイド薄膜のシート抵抗を四端子法で測定した結果を第3図に示す。

第3図の結果から明らかなように実施例20のターゲットを使用して形成したタングステン・シリサイド薄膜のシート抵抗値は、比較例18に示す従来のものと異なり、基板中心部から外周側の全体にわたってほぼ一定値になり、薄膜組成分布が均一化されることが実証された。

この結果から本発明に係るターゲットを、半導体装置の電極配線の形成に採用すれば、特性値が均一な高品質な製品を提供することができる。

#### 実施例21

に、混合比率3.0の粉末混合体を充填する一方、上記中央部の外周側に、混合比率2.6の粉末混合体を充填後、真空ホットプレス装置内に装入し、 $5 \times 10^{-5}$ Torrの真空中において600℃の温度で2時間脱ガスした。

次に、250kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧力を加え、30℃/分の昇温速度で1300℃まで加熱してタングステン・シリサイド(WSi<sub>2</sub>)を合成後、炉内真空度を $2 \times 10^{-2}$ Torrまで下げ、1380℃で2時間焼結した。

次に得られた焼結体を研削研磨、放電加工してφ260×6tmmのターゲットに仕上げた。

#### 比較例18

一方、比較例18として平均粒径30μmのWSi<sub>2</sub>粉末と平均粒径30μmのSi粉末とを、混合比率(Si/M)が原子比で2.7となるように均一に混合した後に、次に示す条件下、  
ホットプレス温度: 1380℃  
ホットプレス圧力: 250kg/cm<sup>2</sup>  
保持時間: 2時間

実施例21として平均粒径3μmの高純度Mo粉末と平均粒径15μmの高純度Si粉末とを、原子比で表わした混合比率(Si/Mo)2.5および2.9で配合し、実施例20と同様にそれぞれボールミルで72時間乾式混合して、混合比率が異なる2種類の粉末混合体を調製した。次に内径280mmのモールドの中心から半径75mmまでの中央部に混合比率2.9の粉末混合体を充填する一方、上記中央部の外周部に、混合比率2.5の粉末混合体を充填後に、真空ホットプレス装置内に装入した。

ホットプレス中の真空度が $5 \times 10^{-5}$ Torrに到達後、600℃で2時間脱ガスし、次に250kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧力を加えながら20℃/分の加熱速度で1300℃まで加熱してシリサイド(MoSi<sub>2</sub>)を合成した後、真空度を $2 \times 10^{-2}$ Torrまで下げ、1390℃で2時間焼結した。

次に得られた焼結体を研削研磨、放電加工してφ260×6tmmのターゲットに仕上げた。

#### 比較例19

一方比較例19として平均粒径 $35\mu\text{m}$ の $\text{MoSi}_2$ 粉末と平均粒径 $30\mu\text{m}$ の $\text{Si}$ 粉末とを混合比率( $\text{Si}/\text{Mo}$ )が原子比で2.7となるように混合した後、 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ のプレス圧力下で $1390^\circ\text{C}\times 2$ 時間ホットプレスし、 $\phi 260\times 6\text{mm}$ の従来製造法によるターゲットを得た。

実施例21および比較例19で得た、それぞれのターゲットを使用したスパッタリングにより、5インチ $\text{Si}$ ウエハ(基板)上に厚さ約 $3000\text{\AA}$ のモリブデンシリサイド膜を形成した。

得られたモリブデンシリサイド薄膜のシート抵抗を実施例20および比較例18と同様に、四端子法で測定し、第4図に示す結果を得た。

実施例21のターゲットを使用して形成したシリサイド薄膜のシート抵抗値は、比較例19に示す従来例のものとなり、基板全体にわたってほぼ一定値となり、薄膜組成が均一化されることが判明する。

(発明の効果)

以上説明の通り本発明に係るスパッタリング

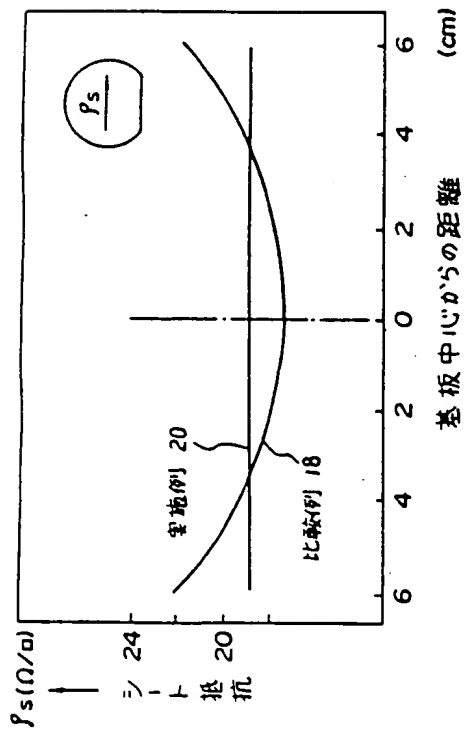
用ターゲットおよびその製造方法によれば、ターゲットの組成比が厳密に制御され、スパッタリング時においてパーティクルの発生が少ない組織を備え、かつ緻密な高品質の高融点金属シリサイド製ターゲットおよびその簡便な製造工程を提供することができる。特に安定した均一な組成を有するシリサイド膜を形成することが可能な高融点金属シリサイド製ターゲットを得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

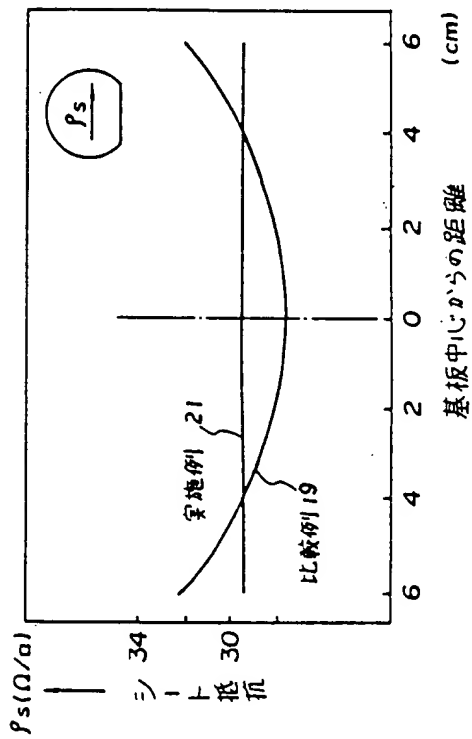
第1図は本発明の実施例18および比較例16において製造したスパッタリング用ターゲットを使用してスパッタリングを行なった場合における基板中心からの距離と薄膜のシート抵抗値との関係を示すグラフ、第2図は実施例19および比較例17における基板中心からの距離と、薄膜のシート抵抗値との関係を示すグラフ、第3図は本発明の実施例20および比較例18における基板中心からの距離と薄膜のシート抵抗値との関係を示すグラフ、第4図は本発明の実施例21および比

較例19における基板中心からの距離と薄膜のシート抵抗値との関係を示すグラフである。

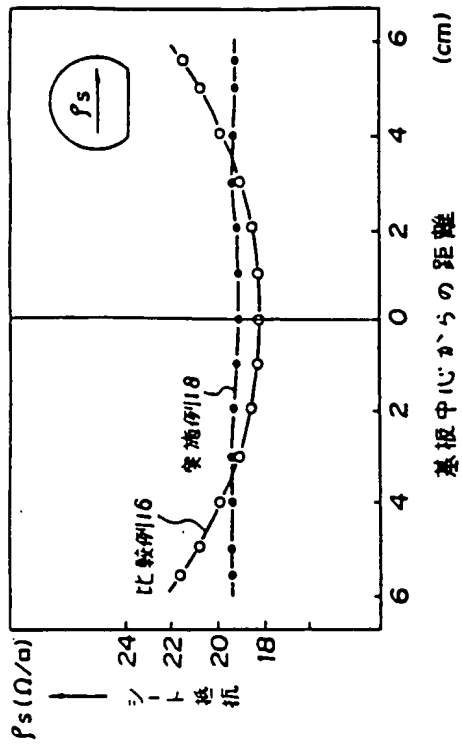
出願人代理人 波 多 野 久



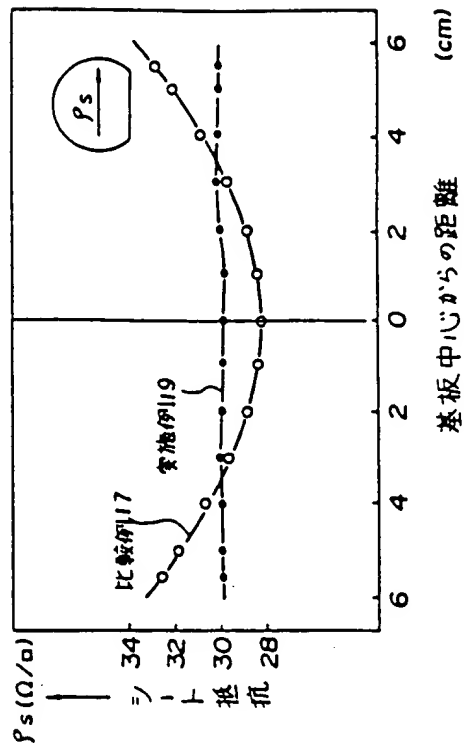
第 3 図



第 4 図



第 1 図



第 2 図

## 第1頁の続き

## 優先権主張

⑫昭63(1988)12月23日㊟日本(JP)⑩特願 昭63-325310

⑫昭63(1988)12月26日㊟日本(JP)⑩特願 昭63-328441

⑫平1(1989)7月28日㊟日本(JP)⑩特願 平1-194344

⑫平1(1989)7月28日㊟日本(JP)⑩特願 平1-194346

⑫発明者	川口	達三	神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
⑫発明者	三橋	和彦	神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
⑫発明者	水谷	敏昭	神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**